

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 855 405 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.07.1998 Patentblatt 1998/31

(51) Int. Cl.⁶: **C08B 31/04, A61L 15/28**

(21) Anmeldenummer: **98100933.5**

(22) Anmeldetag: **21.01.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **25.01.1997 DE 19702641**

(71) Anmelder: **DEGUSSA AG**
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• **Wolff, Heiko, Dr.**
55288 Nierstein (DE)
• **Dorn, Klaus, Dr.**
63457 Hanau (DE)
• **Eurich, Thomas**
60388 Frankfurt (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von quellbaren, alterungsbeständigen Stärkemaleaten, biologisch abbaubare Stärkemaleate sowie Verwendung**

(57) Die Alterung von quellbaren Stärkemaleaten wird erfindungsgemäß dadurch verringert, daß man sie mit einem oder mehreren ein- und/oder mehrfach funktionellen Nucleophil(en) nach Art einer Michael-Addition umsetzt. Bevorzugt hierfür sind Mischungen aus Mercaptoethanol und 1,2-Bis-(2-mercaptoethoxy)-ethan oder Mischungen aus Natriumbisulfit und Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat), wobei die Abnahme des SRV bei den Umsetzungsprodukten nach 100 Tagen bevorzugt < 10 % beträgt. Verwendung finden die Produkte als biologisch abbaubare, alterungsbeständige Superabsorber.

EP 0 855 405 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Absorptionsmaterial, das überwiegend auf nachwachsenden Rohstoffen basiert, das gegenüber den derzeit als Absorbermaterial überwiegend verwendeten Polyacrylaten eine verbesserte biologische Abbaubarkeit aufweist und das gegenüber zum gleichen Zweck vorgeschlagenen Stärkematerialien eine verbesserte Alterungsbeständigkeit besitzt.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von quellbaren, alterungsbeständigen Stärkematerialien, die eine vergleichsweise hohe Aufnahmekapazität aufweisen und die im Vergleich zu anderen Absorbermaterialien auf Polysaccharidbasis nur eine sehr geringe Neigung zum Gelblocking zeigen. Alterungsbeständig bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die Quellungseigenschaften und insbesondere nicht auf die biologische Abbaubarkeit. Die Erfindung offenbart des weiteren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich Absorptionsmaterial sowie die Verwendung der Produkte.

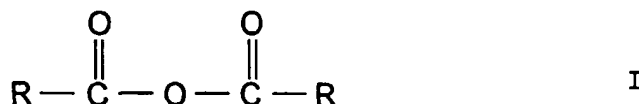
Die weitaus meisten der heute verwendeten Absorptionsmaterialien, häufig auch als Superabsorber bezeichnet, bestehen aus schwach vernetzten Polyacrylaten und sind somit nur zu einem sehr geringen Teil oder überhaupt nicht abbaubar (s. z. B. Stegman et al., Waste Manage. Res. 11 (1993) 155).

Neben den reinen Polyacrylaten gibt es auch auf Stärke gepfropfte Polyacrylate (DE-A 26 12 846). Der Stärkegehalt dieser Produkte ist mit bis zu 25 % jedoch gering. Bei höheren Stärkegehalten wird eine deutliche Verschlechterung der Absorptionseigenschaften beobachtet. Aufgrund des Polyacrylatgehaltes ist die biologische Abbaubarkeit auch dieser Produkte gering.

Ebenso können bis zu ca. 25 % eines zumindest begrenzt wasserlöslichen Polysaccharides in einen vernetzten Polyacrylatuperabsorber eingearbeitet werden, indem das Polysaccharid während der Polymerisation des Acrylates in das Reaktionsgemisch eingebracht wird (DE-A 40 29 591, DE-A 40 29 592, DE-A 40 29 593).

US-A 5,079,354 beschreibt ein Absorbermaterial auf Basis von Carboxymethylstärke, also eines Stärkeethers, das durch Umsetzung von Stärke mit Chloressigsäure hergestellt wird. Bei diesem Prozeß wird eine äquivalente Menge Natriumchlorid bezogen auf die eingesetzte Chloressigsäure freigesetzt, was aus ökologischen Gründen unerwünscht ist. Ferner ist bekannt, daß veretherte Polysaccharide bei hohen Substitutionsgraden nur schlecht biologisch abbaubar sind (Mehlretter et al. J. Am. Oil Chem. Soc. 47 (1970) 522).

Die EP-A 0 603 837 beschreibt die Herstellung von Stärkeestern unter Verwendung von organischen Säureanhydriden. Hierzu läßt man Stärke diverser Herkunft in einem einstufigen, wässrigen Verfahren mit organischen Säureanhydriden der allgemeinen Formel I reagieren,



worin R alkyl, aryl, alkenyl, alkaryl oder aralkyl mit 1 bis 7 C-Atomen bedeutet, unter bestimmten pH-, Temperatur- und Konzentrationsbedingungen. Zu beispielhaft in der Beschreibung der EP-A 0 603 837 aufgezählten Stärkeestern gehören Stärkeacetat, -propionat, -butyrat, -hexanoat, -benzoat oder auch gemischte Stärkeacetate/propionate. In den Beispielen der EP-A 0 603 837 wird die Verwendung von Propionsäureanhydrid, Acetanhydrid und/oder Buttersäureanhydrid offenbart. Mit dem in der EP-A 0 603 837 beschriebenen Verfahren gelingt es, die Probleme zu umgehen, die sich sonst beim Einsatz größerer Mengen Anhydrid ergeben haben, wie etwa das Quellen oder Gelantieren der Stärke und Probleme beim Abtrennen der Stärkeester aus der Reaktionsmischung. Das Produkt wird nämlich durch die Umsetzung hydrophob und daher in einfacher Weise abfiltrierbar.

Aus der WO 93/01217 (PCT/EP 92/01553) ist ein Verfahren zur Herstellung von Stärkeestern für klinische, insbesondere parenterale Anwendung bekannt. Die Stärkeester gemäß der WO 93/01217 sind sehr gut wasserlöslich, was für die parenterale Anwendung zwingend erforderlich ist.

Es hat auch bereits Versuche gegeben, biologisch abbaubare Superabsorber zu schaffen. So kennt man aus der DE-A 42 06 857 ein Absorptionsmittel, das aus einer auf speziellen nachwachsenden Polysaccharid-Rohstoffen basierenden Komponente, einem speziellen wasserquellbaren Polymer, einem Matrixmaterial, einem ionischen oder kovalenten Vernetzer und einem Reaktivzusatz besteht. Die auf nachwachsenden Polysaccharid-Rohstoffen basierende Komponente umfaßt z. B. Guar, Carboxymethylguar, Xanthan, Alginate, Gummi Arabicum, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose und andere Cellulosederivate, Stärke und Stärkederivate wie Carboxymethylstärke. Ferner ist es aus der DE-A 42 06 857 bekannt, daß die aufgeführten Polierien durch eine Vernetzung modifiziert werden können, um ihre Wasserlöslichkeit zu reduzieren und bessere Quelleigenschaften zu erreichen. Die Vernetzung kann sowohl im gesamten Polymeren stattfinden oder aber auch nur an der Oberfläche der einzelnen Poly-

merpartikel.

Die Umsetzung der Polymeren kann mit ionischen Vernetzern wie z. B. Calcium-, Aluminium-, Zirkon und Eisen(III)-Verbindungen erfolgen. Ebenso ist die Umsetzung mit polyfunktionellen Carbonsäuren wie Citronensäure, Schleimsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, mit Alkoholen wie Polyethylenglykole, Glycerin, Pentaerythrit, Propandiole, Saccharose, mit Kohlensäureestern wie Glykoldiglycidylether, Glykoldi- oder -triglycidylether und Epichlorhydrin, mit Säureanhydriden wie Bernsteinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, mit Aldehyden und mehrfunktionellen (aktivierten) Olefinen wie Bis-(acrylamido)-essigsäure und Methylenbisacrylamid möglich. Ebenso kommen natürlich Derivate der genannten Verbindungsklassen in Betracht sowie heterofunktionelle Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen der oben genannten Verbindungsklassen.

Obwohl die vorgestellten und anhand von Beispielen belegten Systeme auf Basis von Natriumcarboxymethylcellulose in Verbindung mit Natriumpolyacrylat in verschiedenen Tests recht günstige Absorptionseigenschaften aufweisen, ist der Druckschrift in Bezug auf die biologische Abbaubarkeit nichts Näheres entnehmbar.

Es ist jedoch bekannt, daß Polyacrylate praktisch gar nicht (R. Stegmann et al. Waste Water Res. 11(2) (1993) S. 155) und Carboxymethylcellulose, ein Polysaccharidether nur sehr schlecht biologisch abbaubar ist (4,6 % nach 5 Tagen; M. Seekamp, Textilveredlung 25 (1990) S. 125).

Ein Absorptionsmaterial mit einer den derzeit überwiegend verwendeten Polyacrylaten gegenüber wesentlich verbesserten biologischen Abbaubarkeit wird in der EP-A-0 714 914 angegeben. Offenbart wird dort ein quellbarer Stärkeester, der zu mehr als 50 Gew.-% aus in Wasser unlöslichen Anteilen besteht und ein Rückhaltevermögen für 0,9 gew.-%ige wäßrige NaCl-Lösung von > 500 % aufweist, jeweils bezogen auf das Gewicht des trockenen Stärkeesters, wobei das Rückhaltevermögen dadurch bestimmt wird, daß man 0,1 g des in einen Nylonbeutel mit 52 µm Maschenweite eingeschweißten Stärkeesters für 30 min in einer 0,9 %igen NaCl-Lösung quellen läßt, den Beutel anschließend 5 min bei 1400 rpm zentrifugiert und danach eine ggf. resultierende Gewichtszunahme gravimetrisch bestimmt.

Obwohl die in der EP-A-0 714 914 vorgestellten, im wesentlichen auf Maleinsäureanhydrid und Stärke basierenden Absorptionsmaterialien sehr gute Quelleigenschaften und eine gute biologische Abbaubarkeit besitzen, sind die Stärkemaleate der EP-A-0 714 914 leider noch mit deutlichen Nachteilen behaftet.

So stellt man nach einigen Wochen eine deutliche Abnahme - der Quelleigenschaften fest. Nach mehreren Wochen werden dann sowohl bei der Messung des Retentionsvermögens (SRV) als auch bei der Bestimmung des Absorptionsvermögens mit und ohne Last (AFK5 bzw. A20FK5) sehr schlechte Quelleigenschaften erhalten. Diese Alterung hat bislang die kommerzielle Anwendung von Stärkemaleaten als Absorptionsmaterialien stark behindert.

In Anbetracht des dargelegten und hierin diskutierten Standes der Technik ist es mithin eine Aufgabe der Erfindung gewesen, ein einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung von quellbaren und alterungsbeständigen Stärkemaleaten anzugeben. Ferner sollen danach erhältliche biologisch abbaubare Stärkemaleate mit bezüglich der Quellungs-eigenschaften verminderter Alterung bereitgestellt werden. Noch eine Aufgabe der Erfindung besteht in der Verwendung von quellbaren, biologisch abbaubaren und hinsichtlich der Quellbarkeit alterungsbeständigen Stärkemaleaten.

Im Rahmen der Erfindung wurde in nicht ohne weiteres vorhersehbarer Weise gefunden, daß man quellbare und hinsichtlich der Quellungs-eigenschaften im wesentlichen alterungsbeständige Stärkemaleate herstellen kann, indem man ein quellbares Stärkemaleat mit einem oder mehreren ein- und/oder mehrfachfunktionellen Nucleophil(en) nach Art einer Michael-Addition umsetzt.

Insbesondere ist auf diese Weise erhältliches, gegen Alterung der Quelleigenschaften beständige Material für den Einsatz als Absorptionsmaterial zu Absorption von Wasser, wäßrigen Lösungen, Dispersionen und Körperflüssigkeiten in Hygiene- und Tierhygiene, insbesondere in Windeln und Inkontinenzprodukten, sowie in Verpackungsmaterialien für Fleisch und Fisch, sowie zur Bodenverbesserung, zum Einsatz in Kulturgefäßen und als Kabelummantelungen geeignet, wobei es gleichzeitig immer noch biologisch abbaubar ist.

Die gemäß dem Verfahren der Erfindung umzusetzenden Stärkemaleate sind Stärkeester mit einem Substitutionsgrad zwischen 0,2 und 2,0, wobei der Substitutionsgrad die Anzahl der Substituenten pro Glucosering angibt. Bei den Estern kann es sich um reine Maleate handeln oder um gemischte Ester, d. h. neben Estergruppen, die sich von der Maleinsäure ableiten, sind noch bis zu 98 %, vorzugsweise jedoch nur bis zu 50 %, besonders bevorzugt weniger als 50 %, z. B. 25-49 %, andere Estergruppen vorhanden. Trotzdem wird auch bei letzteren Verbindungen, selbst im ersten Fall, bei dem bis zu 98 % andere Estergruppen vorhanden sind, im Rahmen der Erfindung von Stärkemaleaten gesprochen. Grundsätzlich sind jedoch reine Maleate für die Erfindung ebenfalls bestens geeignet.

Die Stärkemaleate werden bevorzugt durch Umsetzung von Stärke mit Maleinsäureanhydrid und ggf. weiteren Säureanhydriden erhalten, wobei es sich bei den weiteren Anhydriden um cyclische und/oder offenkettige Anhydride handeln kann. Erfindungsgemäß ist jedoch die alleinige Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid bei weitem bevorzugt.

Zu den Carbonsäureanhydriden, die besonders vorteilhaft zusammen mit Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden, gehören u. a. Acetanhydrid, Propionsäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid.

Obwohl die Verbesserung der Alterungsbeständigkeit gemäß der Erfindung bei jedem quellbaren Stärkemaleat erzielt werden kann, werden in einer ersten bevorzugten Verfahrensvariante quellbare Stärkemaleate umgesetzt, die

nach einem Verfahren erhältlich sind, bei dem Stärke oder modifizierte Stärke in einer einstufigen wässrigen Reaktion mit Maleinsäureanhydrid oder einer Mischung von Carbonsäureanhydriden aufweisend Maleinsäureanhydrid bei einem pH-Wert von 7 bis 11 und einer Temperatur von 0 bis 40 °C umgesetzt wird, wobei der pH-Wert durch Zugabe von wässriger Alkali-Lösung mit einer Konzentration von ca. 10 bis 50 Gew.-% im gewünschten Bereich gehalten wird.

5 Während der Reaktion des Anhydrides oder der Anhydride mit der Stärke wird der pH vorzugsweise konstant gehalten. Der pH sollte während der Reaktion zwischen 7 und 11 liegen. Bevorzugt wird ein pH Wert zwischen 8 und 9. Der pH kann im Prinzip durch Zugabe eines beliebigen alkalischen Materials konstant gehalten werden. Besonders nützlich sind Alkali- und Erdalkalihydroxide sowie die Oxide und Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle. Beispielfhaft genannt seien Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Magnesiumhydroxid
10 und Natriumcarbonat. Bei der Herstellung von Produkten mit einem höheren Substitutionsgrad wird bevorzugt eine Alkalilösung mit einer höheren Konzentration, ca. 10 bis 50 %ig, verwendet um eine unnötige Verdünnung des Reaktionsmediums zu vermeiden.

Eine zweckmäßige zweite Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß ein quellbares Stärkemaleat eingesetzt wird, welches nach einem Verfahren erhältlich ist, bei dem Stärke oder modifizierte Stärke mit Maleinsäureanhydrid oder einer Mischung von Carbonsäureanhydriden aufweisend Maleinsäureanhydrid in Gegenwart
15 einer Base und ggf. eines Lösungsmittels umgesetzt wird, wobei die Abwandlung sich dadurch kennzeichnet, daß man bei einer Temperatur von 80 bis 180 °C für 10 min bis 10 h reagieren läßt, und daß Lösungsmittel nur bis zu einem Gehalt von weniger als 100 Teile bezogen auf 100 Teile Stärke toleriert wird.

Bevorzugt ist für diese Verfahrensmodifikation, daß als Base Natriumcarbonat verwendet wird.

20 Als Stärkebasis der erfindungsgemäß einsetzbaren Stärkemaleate kann dabei im Prinzip jede native, modifizierte oder substituierte Stärke verwendet werden. Derartige Stärken können aus einer beliebigen pflanzlichen Quelle isoliert worden sein, und umfassen z. B. Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke, Wachsmaisstärke und Stärken mit hohem Amylosegehalt. Stärkemehl kann ebenfalls verwendet werden. Auch verwendet werden können modifizierte Produkte auf Basis einer der oben aufgeführten Stärken wie z. B. säurehydrolysierte Stärke, enzymhydrolysierte Stärke, Dextrine
25 und oxidierte Stärke. Des weiteren können derivatisierte Stärken wie kationische Stärke, anionische Stärke, amphotere Stärke oder nichtionisch modifizierte Stärke wie z. B. Hydroxyethylstärke verwendet werden. Bei den verwendeten Stärken kann es sich um granuläre oder vorgelatinisierte Stärke handeln, wobei die Zerstörung der granulären Struktur thermisch, mechanisch oder chemisch erfolgen kann.

Besonders vorteilhaft für die Erfindung ist der Einsatz von Stärkemaleaten auf Basis kaltwasserlöslicher Stärke. Hierunter versteht man insbesondere vorgelatinisierte oder partiell abgebaute Stärke. Hierzu gehört u. a. Aeromyl 115
30 der Firma Südstärke.

Gemäß der Erfindung wird ein quellbares Stärkemaleat mit einem oder mehreren Nucleophil(en) nach Art einer Michael-Addition zur Reaktion gebracht. Hierbei kommt es vermutlich zur Anlagerung des Nucleophils an die Doppelbindung der Maleinsäure im Stärkemaleat.

35 Zu den erfindungsgemäß hierzu verwendbaren Nucleophilen gehören dabei vor allem solche der allgemeinen Formel I



40 worin

X für S oder NH und

R für Wasserstoff, einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wobei der Alkylrest verzweigt oder unverzweigt ist und optional innerhalb der Kette ein oder mehrere Sauerstoffatome aufweisen kann und weiters optional mit anderen funktionellen Gruppen substituiert sein kann, wie beispielsweise Carboxyl, Hydroxyl, Carbonyl, Ester, Amid, Ether, Sulfid, Halogenid, Sulfonsäure, oder für einen Arylrest mit 6-12 C-Atomen steht, wobei der Arylrest bis zu vierfach mit Carboxyl, Hydroxyl, Carbonyl, Ester, Amid, Sulfonsäure und/oder Halogenid substituiert sein kann.
45

50 Besonders günstig einsetzbar sind auch Salze der Verbindungen der Formel I, worin wenigstens ein Wasserstoff durch Alkali oder Erdalkali ersetzt sein kann. Entsprechende Verbindung ist z. B. Na₂S.

Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen gehören auch schweflige Säure und deren Salze. Besonders bevorzugt sind Natriumbisulfit und Natriumhydrogensulfit.

Weiterhin erfindungsgemäß besonders günstig verwendbar sind Nucleophile der allgemeinen Formel II

55



worin

X und R die bei Formel I angegebene Bedeutung besitzen und
 Y unabhängig von X gleich oder verschieden hierzu S oder NH bedeutet. Auch von Verbindungen der Formel II sind wie bei Formel I-Verbindungen Salze einsetzbar.

5 Sofern von den erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen der Formeln I oder II optische aktive Formen existieren, gehören diese sowohl einzeln als auch im Gemisch, beispielsweise als Enantiomere, Diastereomere, Racemate, zur Erfindung.

Sowohl die Nucleophile der allgemeinen Formel I als auch der allgemeinen Formel II lagern sich im Sinne einer Michael-analogen Addition an die Doppelbindung der in den Stärkemaleaten vorhandenen Maleinsäure-Bausteine an.

10 Hierbei sind Amine und vor allem Thiole bevorzugt. Insbesondere bei den Thiolen ist im allgemeinen keine zusätzliche Katalyse nötig, um eine schnelle Addition an die Doppelbindungen zu ermöglichen.

Aufgrund dieser Umstände kennzeichnet sich das Verfahren gemäß der Erfindung in einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform dadurch, daß man als Nucleophil eine SH-Gruppen-haltige Verbindung, mithin ein Thiol, einsetzt.

15 Es ist bemerkenswert, daß der erfindungsgemäß angestrebte Effekt der Verhinderung des Alterns von Stärkemaleaten sowohl bei den monofunktionellen Bausteinen der allgemeinen Formel I durch Blockade der in Frage stehenden Doppelbindung der Maleatgruppe als auch durch die difunktionellen Bausteine der allgemeinen Formel II durch Vernetzung und somit ebenfalls Blockade der Doppelbindung der Maleatgruppe eintritt.

Zu einzelnen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbaren monofunktionellen Bausteinen gehören u. a. **Aminosäuren** (sowohl α - als auch andere) wie Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Serin, Threonin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure, Glutamin, Prolin, Histidin, Tryptophan, Phenylalanin, Tyrosin, Methionin; lineare und verzweigte **Amine** wie Ethylamin, Propylamin, Butylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin, Isobutylamin, Pentylamin, Isopentylamin, 2-Aminopentan, Hexylamin, Heptylamin, 2-Heptylamin, Octylamin, tert.-Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Ethanolamin, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, Alaninol, 2-Amino-1-butanol, 4-Amino-1-butanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 5-Amino-1-pentanol, Valinol, Leucinol, tert.-Leucinol, N-Propylethylendiamin, 2-Ethylamino-ethylamin; lineare und verzweigte **Thiole**, wie Ethanthiol, 1-Propanthiol, 2-Propanthiol, 1-Butanthiol, sec.-Butylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, 1-Pentanthiol, 1-Hexanthiol, 1-Heptanthiol, 1-Octanthiol, 1-Nonanthiol, 1-Decanthiol, 1-Undecanthiol, 1-Dodecanthiol, tert.-Dodecanthiol, 1-Tetradecanthiol, 1-Hexadecanthiol, 1-Octadecanthiol, Mercaptoethanol, 3-Mercapto-1-propanol, 4-Mercapto-1-butanol, 3-Mercapto-2-butanol, 6-Mercapto-1-hexanol, 8-Mercapto-1-octanol, 10-Mercapto-1-decanol, 11-Mercapto-1-undecanol, Mercaptoessigsäure und deren Salze und Ester, 3-Mercaptopropionsäure und deren Salze und Ester, 11-Mercaptoundecansäure und deren Salze und Ester, Mercaptoethansulfonsäure und deren Salze, 3-Mercapto-1-propansulfonsäure und deren Salze, Mercaptobrenztraubensäure und deren Salze, 2-Diethylaminoethanthiol(-hydrochlorid), 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-triethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, N-Methylmercaptoacetamid, Mercaptophenol.

Der Einsatz von Mercaptoethanol, 3-Mercapto-1-propanol, Mercaptoessigsäure, 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptoethansulfonsäure und Mercaptopropansulfonsäure ist dabei besonders bevorzugt.

Zu den im Rahmen der Erfindung einsetzbaren difunktionellen Vernetzermolekülen gehören u. a. **Aminosäuren** mit zusätzlichen Amino- oder Thiolgruppen wie Cystein, Penicillamin, Lysin, Ornithin, Arginin, lineare oder verzweigte **Diamine** wie Diamino-ethan, 1,2-Diamino-propan, 1,3-Diamino-propan, 1,4-Diamino-butan, 1,2-Diamino-2-methylpropan, 1,5-Diamino-pentan, 1,3-Diamino-pentan, 1,3-Diamino-2,2-dimethyl-propan, 1,6-Diamino-hexan, 1,5-Diamino-2-methyl-pentan, 1,7-Diamino-heptan, 1,8-Diamino-octan, 1,9-Diamino-nonan, 1,10-Diamino-hexan, 1,12-Diamino-dodecan, 1,2-Bis-(2-aminoethoxy)-ethan, Bis-(2-aminoethyl)-ether;

Dithiole wie Ethandithiol, 1,3-Propanedithiol, 1,4-Butandithiol, 2,3-Butandithiol, 1,5-Pentandithiol, 1,6-Hexandithiol, 1,7-Hepatandithiol, 1,8-Octandithiol, 1,9-Nonandithiol, 1,10-Decandithiol, 1,11-Undecandithiol, 1,12-Dodecandithiol, 1,16-Hexadecandithiol;

Aminothiole wie Cysteamin, 2-Mercapto-isobutylamin;

Bis-(2-mercaptoethyl)-ether, Bis-(2-mercaptoethyl)-sulfid, 1,2-Bis-(2-mercaptoethoxy)-ethan (MEE), N-(2-Mercapto-propionyl)-glycin, 2,3-Dimercapto-bernsteinsäure, 2,3-Dihydroxy-1,4-butandithiol, 2,3-Dimercapto-1-propanol, 2,3-Dimercapto-propansulfonsäure und deren Salze, Liponsäure (reduzierte Form), Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat), Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat), gemischte Ester der 2-Mercaptoessigsäure und der 3-Mercaptoessigsäure mit Pentaerythrit, Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid, 1,3-Dimercapto-benzol, 1,2-Dimercapto-benzol, Toluol-3,4-dithiol, Oligosulfide mit terminalen Thiolgruppen (Thiokol-Produkte der Firma Morton), weiterhin Oligo- und Polypeptide mit mindestens zwei freien Amino- und/oder Thiolgruppen.

55 Für den Einsatz als Nucleophil im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ganz besonders bevorzugt sind 1,2-Bis-(2-mercaptoethoxy)-ethan (MEE), 2,3-Dimercaptobernsteinsäure, Cystein, Cysteamin, 2,3-Dihydroxy-1,4-butandithiol, Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercapto-propionat), Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat), Bis-(2-mercaptoethyl)-ether, Bis-(2-mercaptoethyl)-sulfid.

Ein ganz besonders günstiger Effekt läßt sich im Rahmen der Erfindung dadurch erzielen, daß man einen difunktionellen Vernetzer (Nucleophil der Formel II) und einen monofunktionellen Baustein (Nucleophil der Formel I) kombiniert. Gerade für die kombinierte Verwendung eines monofunktionellen mit einem difunktionellen Baustein werden beste Quelleigenschaften mit einer weitestgehenden Verhinderung der Alterung von Stärkemaleaten realisiert. Somit kennzeichnet sich das Verfahren der Erfindung in einer weiteren ganz besonders zweckmäßigen Abwandlung dadurch, daß man eine Mischung aus Mercaptoethanol (ME) und 1,2 Bis-(2-mercaptoethoxy)-ethan (MEE), oder eine Mischung aus Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat) und Natriumbisulfit einsetzt. Durch die Vernetzung von Stärkemaleaten mit Di- oder Oligothiolen und die Umsetzung von ggf. restlichen Maleat-Doppelbindungen mit Thiolen oder Natriumbisulfit lassen sich insbesondere in einfacher Weise Netzwerkaufbau und Alterungsstabilität miteinander kombinieren.

Daher ist es für das Verfahren der Erfindung weiterhin vorteilig, daß man zwischen 0,001 und 0,5 eq Mercaptoethoxyethan (MEE) in Kombination mit zwischen 0,5 und 0,999 eq Mercaptoethanol (ME) als Nucleophil einsetzt, wobei die Äquivalente sich auf die im Stärkemaleat enthaltenen Maleinsäureanhydrid-Mengen beziehen. Innerhalb dieser Vernetzer- und Blockierungsmittel-Konzentration können so hinsichtlich des SRV und der freien Quellung gute Quellwerte eingestellt werden. Vorzügliche Bereiche liegen zwischen 0,001 und 0,03 eq MEE und 0,97 und 0,999 ME.

Weiterhin vorteilig ist es für das Verfahren, daß man zwischen 0,001 und 0,5 eq Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat) (PTMA) in Kombination mit zwischen 0,25 und 0,999 eq Natriumbisulfit als Nucleophil einsetzt, wobei die Äquivalente sich auf die im Stärkemaleat enthaltenen Maleinsäureanhydrid-Mengen beziehen. Innerhalb dieser Vernetzer- und Blockierungsmittel-Konzentration können so hinsichtlich des SRV und der freien Quellung gute Quellwerte eingestellt werden. Vorzügliche Bereiche liegen zwischen 0,001 und 0,03 eq PTMA und 0,4 und 0,9 Natriumbisulfit.

Obwohl die Umsetzung von Stärkemaleaten mit Nucleophilen im Rahmen der Erfindung mit Stärkemaleaten jeglicher Herkunft durchführbar ist, spielt das Verfahren der Erfindung seine besonderen Vorteile jedoch insbesondere dann aus, wenn die Stärkemaleate im gequollenen oder gelösten Zustand mit einem Nucleophil behandelt werden. Insbesondere im Anschluß an die eigentliche Synthesereaktion der Stärkemaleate kann dadurch die Umsetzung in einer Eintopfreaktion durchgeführt werden. Insofern ist es eine bevorzugte Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß man die Umsetzung mit dem einen und/oder mehreren ein- und/oder mehrfach funktionellen Nucleophil(en) unmittelbar anschließend an die Synthese des Stärkemaleats in einer Eintopfreaktion bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 80 °C über einen Zeitraum von 10 min bis 24 h, vorzugsweise zwischen 10 min und 10 h, durchführt.

Insbesondere durch diese extrem einfache Versuchsdurchführung lassen sich im Rahmen der Erfindung durch die Vernetzung der Stärkemaleate bevorzugt mit Dithiolen und die Umsetzung der restlichen Maleat-Doppelbindungen mit bevorzugt Thiolen Netzwerkaufbau und Alterungsstabilität optimal miteinander kombinieren und kontrollieren.

Gegenstand der Erfindung sind auch nach dem hierin beschriebenen Verfahren erhältliche biologisch abbaubare Stärkemaleate. Diese kennzeichnen sich durch das überaus günstige Alterungsverhalten bei gleichzeitig guten Quelleigenschaften. Insbesondere kennzeichnen sich die biologisch abbaubaren Stärkemaleate gemäß der Erfindung dadurch, daß eine Abnahme des SRV nach 100 Tagen von weniger als 20 % feststellbar ist. Weiters sind besonders bevorzugte erfindungsgemäße Stärkemaleate solche, welche eine Abnahme des SRV nach 100 Tagen von weniger als 10 % aufweisen.

Eine besonders zweckmäßige Verfahrensweise sieht vor, das Gelblocking der hergestellten Superabsorber Partikel zu verringern. Wie allgemein von Superabsorber Partikeln bekannt, zeigen schwach vernetzte Produkte zwar eine höhere Flüssigkeitsaufnahme als stark vernetzte, sie neigen aber auch in größerem Maße zu Gelblocking, speziell bei Absorption unter Last. Um das Gelblocking schwach vernetzter Gele zu verhindern, wird erfindungsgemäß ein Stärkemaleat mit einer Verbindung der Formel I und/oder Formel II oder einer Mischung in der Art umgesetzt, daß ein schwach vernetztes Gel entsteht, dessen Maleatdoppelbindungen nur zum Teil abreagiert sind. Nach dem Trocknen und Zerkleinern wird das Produkt in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch suspendiert, in dem ein Vernetzer der Formel II oder eine Mischung aus Verbindungen nach Formel II und Formel I gelöst ist. Nach diesem Verfahren findet eine zusätzliche Vernetzung in erster Linie an der Oberfläche der Partikel statt. Die Superabsorbergele zeigen nach dieser Behandlung eine deutlich geringere Neigung zu Gelblocking, behalten aber ein wesentlich besseres Absorptionsvermögen als durchgehend hochvernetzte Gele.

Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäße Nachvernetzung eignen sich organische Lösungsmittel, die mit Wasser mischbar sind. Bevorzugt sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol und i-Propanol und deren Mischungen mit Wasser im Verhältnis 50:50 bis 99:1. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Ethanol mit Wasser im Verhältnis 70:30 bis 99:1.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der genannten Stärkemaleate in einer Menge von 100 Gew.-Teilen zusammen mit 0,7 bis 70 Gew.-Teilen eines Antiblocking-Mittels auf Basis natürlicher oder synthetischer, bevorzugt hydrophiler Fasern oder Materialien mit großer Oberfläche als Superabsorber. Bevorzugt ist die Verwendung des Stärkemaleats als Superabsorber zusammen mit 1 bis 5 Gew.-Teilen Kieselsäure oder Cellulosefasern als Antiblocking-Mittel. Weitere Anwendung findet der Stärkeester der Erfindung als Absorptionsmittel zur Absorption von Wasser, wäßrigen Lösungen, Dispersionen und Körperflüssigkeiten in Hygiene und Tierhygiene, insbesondere in Windeln, Tampons und Inkontinenzprodukten, sowie in Verpackungsmaterialien für Fleisch und Fisch, als Absorptionsmaterial zur

Absorption von Wasser und wäßrigen Lösungen in Kulturgefäßen und zur Bodenverbesserung oder als Absorptionsmaterial zur Absorption von Wasser und wäßrigen Lösungen in Kabelummantelungen.

Um bei erfindungsgemäß alterungsbeständigen Stärkemaleaten das Verhalten unter Druckbelastung weiter zu verbessern, ist es ferner besonders vorteilig, die Partikeloberfläche der Stärkemaleate nachzuvernetzen. Hierdurch kann ein Gelblocking unter Beibehaltung guter Werte im SRV und AFK5 verhindert werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

I) Methoden

A) Bestimmung der Substitutionsausbeute über den NaOH-Verbrauch während der Synthese

Bei der Umsetzung von Stärke mit Maleinsäureanhydrid (MSA) in wäßriger Lösung wird pro mol Maleinsäureanhydrid ein mol NaOH verbraucht. Findet keine Addition des Maleinsäureanhydrides an die Stärke sondern eine Hydrolyse zum Dinatriummaleat statt, so werden, bei pH-Konstanthaltung, pro Mol MSA 2 Mol NaOH verbraucht. Wenn am Ende der Reaktion kein nicht reagiertes Anhydrid mehr vorliegt, läßt sich der Substitutionsgrad nach

$$DS(\text{NaOH}) = DS_{\text{theoret}} \left(1 - \frac{\text{Verbrauch an NaOH in Mol-eingesetzte Menge MSA in Mol}}{\text{eingesetzte Menge MSA in Mol}} \right)$$

berechnen, wobei

$$DS_{\text{theoret}} = \frac{\text{eingesetzte Menge MSA in Mol}}{\text{eingesetzte Menge Stärke in Mol}_{\text{Monosaccharid}}}$$

bedeutet.

B) Methode zur Bestimmung des Rückhaltevermögens (Retentionsvermögens) = SRV

Zur Bestimmung des Retentionsvermögens wurde ein Teebeutel-Test durchgeführt. Hierzu werden 0,10 g der Prüfsubstanz in einen Beutel aus Nylongewebe mit einer Maschenweite von 52 µm eingewogen. Der verschweißte Nylonbeutel wird in eine 0,9 %ige NaCl-Lösung gegeben und das Prüfmaterial wird 30 Minuten quellen gelassen. Anschließend wird der Beutel herausgenommen und 5 Minuten bei 1400 Upm in einem Zentrifugeneinsatz mit Siebboden geschleudert. Die Flüssigkeitsaufnahme wird gravimetrisch bestimmt und auf 1 g der zu prüfenden Substanz umgerechnet. Der so erhaltene Wert wird als Rückhaltevermögen (Retentionsvermögen) bezeichnet (abgekürzt SRV für saline retention value).

C) Methode zur Bestimmung des Absorptionsvermögens mit und ohne Last (AFK5, A20FK5)

Zu 95 Teilen der zu untersuchenden Substanz werden 5 Teile Fällungskieselsäure (FK500 LS, Degussa) gemischt. Diese Mischung wird im weiteren als Testsubstanz bezeichnet.

0,5 g der Testsubstanz werden auf eine G3-Glasfritte mit 3 cm Durchmesser gegeben. Die Fritte ist mit einer Bürette über einen Schlauch verbunden, wobei die Bürette mit 0,9 %iger NaCl-Lösung gefüllt ist. Es wird die Flüssigkeitsmenge bestimmt, die die Testsubstanz in 10 min aufsaugt. Während der Versuchsdauer wird die Bürette so nachgeführt, daß der Meniskus immer auf Höhe der Glasfritte ist. Der so bestimmte Wert wird auf 1 g Testsubstanz umgerechnet und mit AFK5 bezeichnet.

Zur Bestimmung des Absorptionsvermögens unter Last (A20FK5) wird in der oben beschriebenen Ausführung zusätzlich ein Gewicht auf die Testsubstanz gestellt, das einen Druck von 20 g/cm² ausübt. Der so erhaltene Wert wird ebenfalls auf 1 g Testsubstanz umgerechnet.

II) Beispiele und Vergleichsbeispiele

Beispiel 1 - Synthese von Stärkemaleat

50 g (= 0,278 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 9,5 %) werden in 400 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C werden 27,2 g (= 0,278 mol) festes Maleinsäure-

anhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird (Nachreaktion). Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 0,88.

Beispiel 2 - Synthese von Stärkemaleat

50 g (= 0,278 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 9,5 %) werden in 400 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C werden 40,91 g (= 0,417 mol) festes Maleinsäureanhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird (Nachreaktion). Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 1,15.

Beispiele 3-8

Unmittelbar nach der einstündigen Nachreaktion des Stärkemaleats aus Beispiel 1 wird auf 60°C geheizt und eine Vernetzer-Mischung aus 1,2-Bis-(2-mercaptoethoxy-ethan) (MEE) und/oder Mercaptoethanol (ME) in den in Tabelle 2 angegebenen Mengen zum Reaktionsgemisch gegeben. Der pH-Wert bei der Zugabe liegt zwischen 7 und 8. Es wird homogenisiert und das Rührwerk abgeschaltet. Nach ca. 1 Minute tritt Gelbildung ein. Man läßt 3 h bei 60°C nachreagieren und kühlt das Reaktionsgemisch über Nacht ab. Am Rotavapor wird das Wasser bei 80°C im Vakuum abgezogen und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so gewonnene Stärkemaleat wird zerkleinert und gemahlen. Von dem so gewonnenen Produkt wird das Absorptionsvermögen (AFK5; A20FK5) und das Retentionsvermögen (SRV) bestimmt. Die Messungen werden nach Lagerung wiederholt (siehe Tabelle 2). Tabelle 2 gibt die Veränderungen im SRV wieder, da hier die Alterungseffekte erfahrungsgemäß am deutlichsten auftreten (siehe auch die Vergleichsbeispiele).

Die Vernetzung mit MEE/ME läßt sich auch bei Raumtemperatur durchführen. Die Zeit bis zur Gelbildung verlängert sich dann auf 20 - 45 Minuten. Nachreaktion bei Raumtemperatur über Nacht und Aufarbeitung werden genauso durchgeführt.

Tabelle 2

Übersicht der synthetisierten Produkte. Die Mengenangaben unter "Erläuterung" entsprechen mol-Äquivalenten bezüglich Maleinsäureanhydrid. Die Trocknung geschah bei 80 °C.				
Bsp.	Erläuterung	SRV [g/g] Anfangswert	SRV [g/g] nach (x) Tagen	Abweichung [%]
3	Stärkemaleat, 0,5 eq MEE	5,6	5,6 (128)	0
4	Stärkemaleat, 0,25 eq MEE 0,5 eq ME	5,3	5,4 (128)	+2
5	Stärkemaleat, 0,1 eq MEE 0,8 eq ME	7,9	7,5 (122)	-5
6	Stärkemaleat, 0,03 eq MEE 0,97 eq ME	15,9	14,1 (127)	-11
7	Stärkemaleat, 0,01 eq MEE 0,99 eq ME	12,5	12,4 (115)	-1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Übersicht der synthetisierten Produkte. Die Mengenangaben unter "Erläuterung" entsprechen mol-Äquivalenten bezüglich Maleinsäureanhydrid. Die Trocknung geschah bei 80 °C.				
Bsp.	Erläuterung	SRV [g/g] Anfangswert	SRV [g/g] nach (x) Tagen	Abweichung [%]
8	Stärkemaleat, 0,005 eq MEE 0,98 eq ME	13,3	12,9 (115)	-3

Beispiel 9 - Synthese eines gemischten Stärkeesters

50 g (= 0,278 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 9,5 %) werden in 400 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C wird eine Mischung aus 1,088 g (0,011 mol) festem Maleinsäureanhydrid und aus 26,71 g (0,2668 mol) festem Bernsteinsäureanhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird (Nachreaktion). Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 0,88.

Unmittelbar nach der einstündigen Nachreaktion des Stärkemaleats wird auf 60°C geheizt und 0,506g (0,00278 mol) des Vernetzers 1,2-Bis-(2-mercaptoethoxy-ethan) (MEE) zum Reaktionsgemisch gegeben. Der pH-Wert bei der Zugabe liegt zwischen 7 und 8. Es wird homogenisiert und das Rührwerk abgeschaltet. Nach ca. 25 Minuten tritt Gelbildung ein. Man läßt 3 h bei 60°C nachreagieren und kühlt das Reaktionsgemisch über Nacht ab. Am Rotavapor wird das Wasser bei 45°C im Vakuum abgezogen und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so gewonnene Stärkemaleat wird zerkleinert und gemahlen.

SRV = 23,4 g/g

Beispiel 10

Das Produkt aus Beispiel 9 wird mit 5 % einer Fällungskieselsäure (FK500LS, Degussa AG) vermischt.

AFK5 = 10,2 ml/g; A20FK5 = 3,4 ml/g

Beispiel 11

100 g (= 0,568 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 7,9 %) werden in 800 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C werden 55,7 g (= 0,568 mol) festes Maleinsäureanhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird (Nachreaktion). Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 0,86.

Anschließend werden 48,6 g Natriumbisulfit in 100 ml Wasser und 3,11 g 1,2-Bis-(2-mercaptoethoxy-ethan) (MEE) in 25 ml Ethanol zugegeben. Es wird homogenisiert und das Rührwerk abgeschaltet. Man läßt über Nacht nachreagieren. Am Rotavapor wird das Wasser bei 80°C im Vakuum abgezogen und das Produkt über Nacht im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so gewonnene Stärkemaleat wird zerkleinert und gemahlen.

SRV = 17,4 g/g; AFK5 = 20,6 ml/g; A20FK5 = 3,9 ml/g

SRV nach 126 Tagen = 16,0 g/g (-8 %)

Beispiel 12

100 g (= 0,568 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 7,9 %) werden in 800 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C werden 27,8 g (= 0,284 mol) festes Maleinsäureanhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird (Nachreaktion). Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 0,48.

Anschließend werden 24,3g Natriumbisulfit in 100 ml Wasser und 3,69 g Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat)

EP 0 855 405 A1

(PTMA) in 25 ml THF zugegeben. Es wird homogenisiert und das Rührwerk abgeschaltet. Man läßt über Nacht nachreagieren. Am Rotavapor wird das Wasser bei 80°C im Vakuum abgezogen und das Produkt über Nacht im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so gewonnene Stärkemaleat wird zerkleinert und gemahlen.

- 5 SRV = 14,2 g/g; AFK5 = 21,3 ml/g; A20FK5 = 6,4 ml/g
 SRV nach 106 Tagen = 12,6 g/g (-11 %)

Beispiel 13

- 10 100 g (= 0,568 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 7,9 %) werden in 800 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C werden 27,8 g (= 0,284 mol) festes Maleinsäureanhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird (Nachreaktion). Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 0,45.
- 15 Anschließend werden 24,3g Natriumbisulfit in 100 ml Wasser zugegeben. Man erhitzt die Reaktionsmischung auf 40°C und gibt 1,84 g Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat) (PTMA) in 25 ml THF zu. Es wird homogenisiert und das Rührwerk abgeschaltet. Man läßt 2h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachreagieren. Das Produkt wird im Umlufttrockenschrank bei 50°C getrocknet. Das so gewonnene Stärkemaleat wird zerkleinert und gemahlen.
- 20 SRV = 17,5 g/g; AFK5 = 19,2 ml/g; A20FK5 = 3,8 ml/g
 SRV nach 118 Tagen = 15,7 g/g (-10 %)

Beispiel 14

- 25 100 g (= 0,568 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 7,9 %) werden in 800 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C werden 27,8 g (= 0,284 mol) festes Maleinsäureanhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird (Nachreaktion). Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 0,45.
- 30 Anschließend werden 24,3g Natriumbisulfit in 100 ml Wasser zugegeben. Man erhitzt die Reaktionsmischung auf 60°C und gibt 1,84 g Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat) (PTMA) in 25 ml THF zu. Es wird homogenisiert und das Rührwerk abgeschaltet. Man läßt 2h bei 60°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachreagieren. Das Produkt wird im Umlufttrockenschrank bei 50°C getrocknet. Das so gewonnene Stärkemaleat wird zerkleinert und gemahlen.
- 35 SRV = 15,8 g/g; AFK5 = 20,8 ml/g; A20FK5 = 4,1 ml/g
 SRV nach 112 Tagen = 14,6 g/g (-8 %)

Beispiel 15

- 40 100 g (= 0,568 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 7,9 %) werden in 800 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C werden 27,8 g (= 0,284 mol) festes Maleinsäureanhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird (Nachreaktion). Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 0,45.
- 45 Anschließend werden 24,3g Natriumbisulfit in 100 ml Wasser und 0,92 g Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat) (PTMA) in 25 ml THF zugegeben. Es wird homogenisiert und das Rührwerk abgeschaltet. Man läßt über Nacht nachreagieren. Am Rotavapor wird das Wasser bei 80°C im Vakuum abgezogen und das Produkt über Nacht im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so gewonnene Stärkemaleat wird zerkleinert und gemahlen.
- 50 SRV = 20,6 g/g; AFK5 = 21,2 ml/g; A20FK5 = 4,2 ml/g
 SRV nach 106 Tagen = 18,0 g/g (-13 %)

Vergleichsbeispiel 1

- 55 Die Reaktionslösung aus Beispiel 1 wird einrotiert und im Vakuumtrockenschrank nachgetrocknet. Das Produkt wird gemahlen und nochmals 30 min bei 100°C im Vakuumtrockenschrank nachgetrocknet.

SRV = 14,3 g/g;

Vergleichsbeispiel 2

Das Produkt aus Vergleichsbeispiel 1 wird mit 5 % einer Fällungskieselsäure (FK500LS, Degussa AG) vermischt.

5 AFK5 = 21,1 ml/g; A20FK5 = 7,6 ml/g

Vergleichsbeispiel 3

10 50 g (= 0,278 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 9,5 %) werden in 400 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C werden 27,27 g (= 0,278 mol) festes Maleinsäureanhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird. Anschließend wird noch 2 h bei 60°C nachreagiert. Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 0,76.

15 Die Reaktionslösung wird einrotiert und im Vakuumtrockenschrank nachgetrocknet. Das Produkt wird gemahlen und nochmals 30 min bei 100°C im Vakuumtrockenschrank nachgetrocknet.

SRV = 12,6 g/g

Vergleichsbeispiel 4

20 50 g (= 0,278 mol) Aeromyl 115 (physikalisch modifizierte, kaltwasserlösliche Stärke der Firma Südstärke; Restfeuchte = ca. 9,5 %) werden in 400 ml Wasser gelöst. Der pH wird mit 3 N NaOH auf 8 eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten. Es werden 13,6 mg Benzochinon zugegeben. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C werden 27,27 g (= 0,278 mol) festes Maleinsäureanhydrid über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, wobei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird (Nachreaktion). Der Substitutionsgrad (DS(NaOH)) beträgt 0,83.

Die Reaktionslösung wird einrotiert und im Vakuumtrockenschrank nachgetrocknet. Das Produkt wird gemahlen und nochmals 30 min bei 100°C im Vakuumtrockenschrank nachgetrocknet.

30

SRV = 19,4 g/g

Alterung der Substanzen der Vergleichsbeispiele

35 Auch die Messungen an den Produkten der Vergleichsbeispiele wurden nach Lagerung wiederholt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3

40

VB	SRV Anfangswert	SRV nach (x) Tagen	Abweichung [%]
1	14,3	10,7 (84)	-25
3	12,6	9,7 (84)	-23
4	19,4	10,0 (84)	-48

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von quellbaren, alterungsbeständigen Stärkemaleaten,
50 **dadurch gekennzeichnet**,
daß man ein quellbares Stärkemaleat mit einem oder mehreren ein- und/oder mehrfachfunktionellen Nucleophil(en) nach Art einer Michael-Addition umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
55 **dadurch gekennzeichnet**,
daß ein quellbares Stärkemaleat verwendet wird, welches nach einem Verfahren erhältlich ist, bei dem Stärke oder modifizierte Stärke in einer einstufigen, wässrigen Reaktion mit Maleinsäureanhydrid oder einer Mischung von Carbonsäureanhydriden aufweisend Maleinsäureanhydrid, bei einem pH-Wert von 7 - 11 und einer Temperatur

EP 0 855 405 A1

von 0 - 40 °C umgesetzt wird, wobei der pH-Wert durch Zugabe von wässriger Alkalilösung mit einer Konzentration von ca. 10 - 50 Gew.-% im gewünschten Bereich gehalten wird.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, worin ein quellbares Stärkemaleat verwendet wird, welches nach einem Verfahren erhältlich ist, bei dem Stärke oder modifizierte Stärke mit Maleinsäureanhydrid oder einer Mischung von Carbonsäureanhydriden aufweisend Maleinsäureanhydrid in Gegenwart einer Base und ggf. eines Lösungsmittels umgesetzt wird, wobei man bei einer Temperatur von 80 - 180 °C für 10 min bis 10 h reagieren läßt, und das Lösungsmittel nur bis zu einem Gehalt von weniger als 100 Teile, bezogen auf 100 Teile Stärke, toleriert wird.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Base Natriumcarbonat verwendet wird.
- 15 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Nucleophil eine SH-Gruppen-haltige Verbindung einsetzt.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Nucleophil Mercaptoethanol einsetzt.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Nucleophil 1,2-Bis-(2-mercaptoethoxy)-ethan einsetzt.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Mischung aus Mercaptoethanol und 1,2-Bis-(2-mercaptoethoxy)-ethan einsetzt.
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß man zwischen 0,001 und 0,5 eq Mercaptoethoxyethan in Kombination mit zwischen 0,5 und 0,999 eq Mercaptoethanol als Nucleophil einsetzt, wobei die Äquivalente sich auf die im Stärkemaleat enthaltenen Maleinsäureanhydrid-Mengen beziehen.
- 40 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Nucleophil Natriumbisulfit oder Natriumhydrogensulfit einsetzt.
- 45 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Nucleophil Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat) einsetzt.
- 50 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Mischung aus Natriumbisulfit oder Natriumhydrogensulfit und Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat) einsetzt.
- 55 13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß man zwischen 0,001 und 0,5 eq Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercapto-acetat) in Kombination mit zwischen 0,25 und 0,999 eq Natriumbisulfit als Nucleophil einsetzt, wobei die Äquivalente sich auf die im Stärkemaleat enthaltenen Maleinsäureanhydrid-Mengen beziehen.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Umsetzung mit dem ein- und/oder mehrfachfunktionellen Nucleophil unmittelbar anschließend an die Synthese des Stärkemaleats in einer Eintopfreaktion bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 80 °C

über einen Zeitraum von 10 min bis 24 h durchführt.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß man das quellbare Stärkemaleat so umsetzt, daß nur ein Teil seiner Doppelbindungen abreagiert, das so umgesetzte Stärkemaleat isoliert und dann in einem Lösungsmittel suspendiert und das suspendierte Stärkemaleat an seiner Oberfläche nachvernetzt.
16. Biologisch abbaubares Stärkemaleat erhältlich nach einem in den vorhergehenden Ansprüchen beschriebenen
10 Verfahren,
gekennzeichnet durch
eine Abnahme des SRV nach 100 Tagen von weniger als 20 %.
17. Stärkemaleat nach Anspruch 16,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die Abnahme des SRV nach 100 Tagen weniger als 10 % beträgt.
18. Verwendung des Stärkemaleats gemäß Anspruch 16 oder 17, in einer Menge von 100 Gew.-Teilen zusammen mit
20 0,7 - 70 Gew.-Teilen eines Antiblocking-Mittels auf Basis natürlicher oder synthetischer, bevorzugt hydrophiler Fasern oder Materialien mit großer Oberfläche als Superabsorber.
19. Verwendung des Stärkemaleats gemäß Anspruch 16 oder 17 als Superabsorber zusammen mit 1 - 5 Gew.-Teilen Kieselsäure oder Cellulosefasern als Antiblocking-Mittel.
- 25 20. Verwendung des Stärkemaleats gemäß einem der Ansprüche 16 oder 17 als Absorptionsmaterial zur Absorption von Wasser, wässrigen Lösungen, Dispersionen und Körperflüssigkeiten in Hygiene- und Tierhygiene, insbesondere in Windeln, Tampons und Inkontinenz-Produkten sowie in Verpackungsmaterialien für Fleisch und Fisch.
21. Verwendung des Stärkemaleats gemäß Anspruch 16 oder 17 als Absorptionsmaterial zur Absorption von Wasser
30 und wässrigen Lösungen in Kulturgefäßen und zur Bodenverbesserung.
22. Verwendung des Stärkemaleats gemäß Anspruch 16 oder 17 als Absorptionsmaterial zur Absorption von Wasser und wässrigen Lösungen in Kabelummantelungen.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 0933

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB 688 291 A (NATIONAL STARCH PRODUCTS INC.) * Beispiel 1 * * Seite 5, Zeile 40 - Zeile 45 * ---	1-4, 10, 14, 16-20	C08B31/04 A61L15/28
D, X	EP 0 714 914 A (DEGUSSA) *das ganze Dokument* ---	16-22	
X	DE 19 41 887 A (MITSUBISHI PAPER MILLS) * Seite 9 - Seite 11 * -----	16, 17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08B A61L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 7. Mai 1998	Prüfer Lensen, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)